

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-217793

(43)Date of publication of application : 27.08.1993

(51)Int.Cl.

H01G 4/12
C01G 25/00
C04B 35/46
C04B 35/49
H01B 3/12
H01G 4/12

(21)Application number : 04-054385

(71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD

(22)Date of filing : 04.02.1992

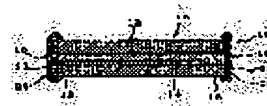
(72)Inventor : SHIZUNO HISAMITSU
SAITO HIROSHI
KUSUMI SHINYA
KISHI HIROSHI

(54) CERAMIC CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve specific inductive capacity, to enhance a CR product at a high temperature, to decrease in size and to increase in capacity a ceramic capacitor and to increase reliability at a high temperature by forming a composition of dielectric ceramic composition for constituting a dielectric layer of the capacitor of a mixture of a basic component and additive component having special pts.wt. and special component relationship.

CONSTITUTION: A dielectric ceramic composition is formed by baking a mixture of 100.0 pts.wt. of basic component and 0.2-5.0 pts.wt. of additive components. The basic component is formed as formula (where R, R' are rare earth elements, and α , x, y, z, k are numeric values for satisfying $0.002 \leq \alpha \leq 0.04$, $0 \leq x \leq 0.27$, $0.05 \leq y \leq 0.26$, $0.5 \leq z \leq 0.9$, $1.00 \leq k \leq 1.04$). The additive components contain B₂O₃, SiO₂ and MO (where the MO is one or two or more oxides selected from BaO, SrO, CaO, MgO and ZnO). Incidentally, composition ranges of the B₂O₃, the SiO₂ and the MO are specified.



(1-2) (Date of publication of application) (11-217793) (Date of publication of application)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.08.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2736397
[Date of registration] 16.01.1998
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 2 1 7 7 9 3

(43) 公開日 平成5年(1993)8月27日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	3 5 8	7135-5 E		
C 0 1 G 25/00		8516-4 G		
C 0 4 B 35/46		C 7310-4 G		
		Z 7310-4 G		
H 0 1 B 3/12	3 3 5	9059-5 G		
審査請求 未請求 請求項の数 2				(全 1 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-54385

(22) 出願日 平成4年(1992)2月4日

(71) 出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野6丁目16番20号

(72) 発明者 静野 寿光

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72) 発明者 斎藤 博

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72) 発明者 久住 真也

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(74) 代理人 弁理士 窪田 法明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁器コンデンサ及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 非酸化性雰囲気中における1200℃以下の焼成で得られるにもかかわらず、誘電体層の比誘電率 ϵ が7000以上、 $\tan \delta$ が2.5%以下、抵抗率 ρ が $1 \times 10^6 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上、150℃におけるCR積が1000F $\cdot \Omega$ 以上の磁器コンデンサを提供すること。

【構成】 誘電体層が、100.0重量部の基本成分と、0.2~5.0重量部の添加成分との混合物を焼成したものからなり、基本成分が、 $(1-\alpha) \{(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}\}_k(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2 + \alpha(\text{R}_{1-z}\text{R}'_z)\text{O}_{3/2}$ (但し、R, R'は希土類元素、 α, x, y, z, k は、 $0.002 \leq \alpha \leq 0.04$, $0 \leq x \leq 0.27$, $0.05 \leq y \leq 0.26$, $0.5 \leq z \leq 0.9$, $1.00 \leq k \leq 1.04$ を満足する数値) からなり、添加成分が B_2O_3 と SiO_2 と MO (但し、 MO は BaO , SrO , CaO , MgO 及び ZnO から選択された1種または2種以上の酸化物) からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体磁器組成物からなる1又は2以上の誘電体磁器層と、この誘電体磁器層を挟持している2以上の内部電極とを備えた磁器コンデンサにおいて、 *

$$(1-\alpha) \{(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}\}_k (\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2 + \alpha (\text{R}_{1-z}\text{R}'_z)\text{O}_{3/2}$$

(但し、Rは、La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm及びEuから選択された1種または2種以上の元素、R'は、Sc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm及びLuから選択された1種または2種以上の元素、

$$\begin{aligned} \alpha, x, y, z, k \text{ は、} \\ 0.002 \leq \alpha \leq 0.04 \\ 0 \leq x \leq 0.27 \\ 0.05 \leq y \leq 0.26 \\ 0.5 \leq z \leq 0.9 \\ 1.00 \leq k \leq 1.04 \end{aligned}$$

を満足する数値)であり、

前記添加成分がB₂O₃とSiO₂とMO(但し、MOはBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOから選択された1種または2種以上の酸化物)からなり、
前記B₂O₃と前記SiO₂と前記MOとの組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図において、
前記B₂O₃が1モル%、前記SiO₂が80モル%、
前記MOが19モル%の組成を示す第1の点Aと、
前記B₂O₃が1モル%、前記SiO₂が39モル%、
前記MOが60モル%の組成を示す第2の点Bと、 ※

$$(1-\alpha) \{(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}\}_k (\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2 + \alpha (\text{R}_{1-z}\text{R}'_z)\text{O}_{3/2}$$

(但し、Rは、La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm及びEuから選択された1種または2種以上の元素、R'は、Sc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm及びLuから選択された1種または2種以上の元素、

$$\begin{aligned} \alpha, x, y, z, k \text{ は、} \\ 0.002 \leq \alpha \leq 0.04 \\ 0 \leq x \leq 0.27 \\ 0.05 \leq y \leq 0.26 \\ 0.5 \leq z \leq 0.9 \\ 1.00 \leq k \leq 1.04 \end{aligned}$$

を満足する数値)であり、

前記添加成分がB₂O₃とSiO₂とMO(但し、MOはBaO, SrO, CaO, MgO及びZnOから選択された1種または2種以上の酸化物)からなり、
前記B₂O₃と前記SiO₂と前記MOとの組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図において、
前記B₂O₃が1モル%、前記SiO₂が80モル%、
前記MOが19モル%の組成を示す第1の点Aと、
前記B₂O₃が1モル%、前記SiO₂が39モル%、
前記MOが60モル%の組成を示す第2の点Bと、
前記B₂O₃が30モル%、前記SiO₂が0モル%、
前記MOが70モル%の組成を示す第3の点Cと、

*前記誘電体磁器組成物が、100.0重量部の基本成分と、0.2〜5.0重量部の添加成分との混合物を焼成したものからなり、
前記基本成分が、

※前記B₂O₃が30モル%、前記SiO₂が0モル%、
前記MOが70モル%の組成を示す第3の点Cと、
前記B₂O₃が90モル%、前記SiO₂が0モル%、
前記MOが10モル%の組成を示す第4の点Dと、
10 前記B₂O₃が90モル%、前記SiO₂が10モル%、
前記MOが0モル%の組成を示す第5の点Eと
前記B₂O₃が20モル%、前記SiO₂が80モル%、
前記MOが0モル%の組成を示す第6の点Fとをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた領域内にあることを特徴とする磁器コンデンサ。

【請求項2】 未焼結の磁器粉末からなる混合物を調製する工程と、前記混合物からなる未焼結磁器シートを形成する工程と、前記未焼結磁器シートを少なくとも2以上の導電性ペースト膜で挟持させた積層物を形成する工程と、前記積層物を非酸化性雰囲気中において熱処理する工程と、前記熱処理を受けた積層物を酸化性雰囲気中において熱処理する工程とを備え、
前記未焼結の磁器粉末からなる混合物が、100.0重量部の基本成分と、0.2〜5重量部の添加成分とからなり、
前記基本成分が、

前記B₂O₃が90モル%、前記SiO₂が0モル%、
前記MOが10モル%の組成を示す第4の点Dと、
30 前記B₂O₃が90モル%、前記SiO₂が10モル%、
前記MOが0モル%の組成を示す第5の点Eと
前記B₂O₃が20モル%、前記SiO₂が80モル%、
前記MOが0モル%の組成を示す第6の点Fとをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた領域内にあることを特徴とする磁器コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、1又は2以上の誘電体磁器層を内部電極によって各々挟持させてなる単層または積層構造の磁器コンデンサ及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、積層磁器コンデンサは、誘電体磁器原料粉末からなる未焼結磁器シート(グリーンシート)に白金又はパラジウム等の貴金属を主成分とする導電性ペーストを所望パターンで印刷し、この未焼結磁器シートを複数枚積み重ねて圧着し、酸化性雰囲気中において1300℃〜1600℃で焼成させて製造されている。

50 【0003】 ここで、導電性ペーストとして白金又はパ

ラジウム等の貴金属を主成分とするものを使用しているのは、導電性ペーストとして白金又はパラジウム等の貴金属を主成分とするものを使用すれば、積層磁器コンデンサを酸化性雰囲気中において1300℃～1600℃という高温で焼成させても導電性ペーストが酸化せず、所望の内部電極が得られるからである。しかし、白金又はパラジウム等の貴金属は高価な材料であるので、従来の積層磁器コンデンサはコスト高になるという問題があった。

【0004】この問題を解決することができるものとして、本件出願人に係る特公昭60-20851号公報には、 $\{(Ba_xCa_ySr_z)O\}_k(Ti_nZr_{1-n})O_2$ からなる基本成分と、 Li_2O と SiO_2 と MO (但し、 MO は BaO 、 CaO 及び SrO から選択された1種または2種以上の酸化物) からなる添加成分とを含む誘電体磁器組成物が開示されている。

【0005】また、特開昭61-147404号公報には、 $\{(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)O\}_k(Ti_{1-z}Zr_z)O_2$ からなる基本成分と、 B_2O_3 と SiO_2 と Li_2O からなる添加成分とを含む誘電体磁器組成物が開示されている。

【0006】また、特開昭61-147405号公報には、 $\{(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)O\}_k(Ti_{1-z}Zr_z)O_2$ からなる基本成分と、 B_2O_3 と SiO_2 からなる添加成分とを含む誘電体磁器組成物が開示されている。

【0007】また、特開昭61-147406号公報には、 $\{(Ba_{1-x-y}Ca_xSr_y)O\}_k(Ti_{1-z}Zr_z)O_2$ からなる基本成分と、 B_2O_3 と SiO_2 と MO (但し、 MO は BaO 、 CaO 及び SrO から選択された1種または2種以上の酸化物) からなる添加成分とを含む誘電体磁器組成物が開示されている。

【0008】これらの各公報に開示されている誘電体磁器組成物は、還元性雰囲気中における1200℃以下の*

$$(1-\alpha) \{(Ba_{1-x}Ca_x)O\}_k(Ti_{1-y}Zr_y)O_2 + \alpha(R_{1-z}R'_z)O_{3/2}$$

(但し、 R は La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 及び Eu から選択された1種または2種以上の元素、 R' は、 Sc 、 Y 、 Gd 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb 、 Tb 、 Tm 及び Lu から選択された1種または2種以上の元素、 α 、 x 、 y 、 z 、 k は、

$$0.002 \leq \alpha \leq 0.04$$

$$0 \leq x \leq 0.27$$

$$0.05 \leq y \leq 0.26$$

$$0.5 \leq z \leq 0.9$$

$$1.00 \leq k \leq 1.04$$

を満足する数値)であり、

前記添加成分が B_2O_3 と SiO_2 と MO (但し、 MO は BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 及び ZnO から選択された1種または2種以上の酸化物) からなり、前記 B_2O_3 と前記 SiO_2 と前記 MO との組成範囲が、これらの組成をモル%で示す三角図において、前記 B_2O_3 が1モル%、前記 SiO_2 が80モル%、前記 MO が1

*比較的低い温度の焼成で得ることができるものであるが、その比誘電率 ϵ は5000以上、抵抗率 ρ は $1 \times 10^6 M\Omega \cdot cm$ 以上である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年における電子回路の高密度化への進展は著しく、積層磁器コンデンサの小型化に対する要求は非常に強いとともに、積層磁器コンデンサが自動車等の電装用として使用されることから、積層磁器コンデンサの高温での信頼性に対する要求も非常に強い。

【0010】このため、積層磁器コンデンサの誘電体層を構成する誘電体磁器組成物の比誘電率 ϵ と、高温 CR 積を、他の電気的特性を悪化させることなく、上記各公報に開示されている誘電体磁器組成物よりも更に良好ならしめた磁器コンデンサの開発が望まれていた。

【0011】そこで、本発明の目的は、非酸化性雰囲気中における1200℃以下の温度の焼成で得られるものであるにもかかわらず、誘電体層を構成している誘電体磁器組成物の比誘電率 ϵ が7000以上、誘電体損失 $\tan \delta$ が2.5%以下、抵抗率 ρ が $1 \times 10^6 M\Omega \cdot cm$ 以上、150℃における CR 積が $1000 F \cdot \Omega$ 以上と、その電気的特性が従来のものより更に優れた磁器コンデンサ及びその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に係る磁器コンデンサは、誘電体磁器組成物からなる1又は2以上の誘電体磁器層と、この誘電体磁器層を挟持している2以上の内部電極とを備えた磁器コンデンサにおいて、前記誘電体磁器組成物が、100.0重量部の基本成分と、0.2～5.0重量部の添加成分との混合物を焼成したものからなり、前記基本成分が、

9モル%の組成を示す第1の点Aと、前記 B_2O_3 が1モル%、前記 SiO_2 が39モル%、前記 MO が60モル%の組成を示す第2の点Bと、前記 B_2O_3 が30モル%、前記 SiO_2 が0モル%、前記 MO が70モル%の組成を示す第3の点Cと、前記 B_2O_3 が90モル%、前記 SiO_2 が0モル%、前記 MO が10モル%の組成を示す第4の点Dと、前記 B_2O_3 が90モル%、前記 SiO_2 が10モル%、前記 MO が0モル%の組成を示す第5の点Eと前記 B_2O_3 が20モル%、前記 SiO_2 が80モル%、前記 MO が0モル%の組成を示す第6の点Fとをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた領域内にあるものである。

【0013】ここで、基本成分の組成中における $(R_{1-z}R'_z)O_{3/2}$ の割合、すなわち α の値を $0.002 \leq \alpha \leq 0.04$ の範囲としたのは、 α の値が $0.002 \leq \alpha \leq 0.04$ の場合には、所望の電気特性のものを得ることができるが、 0.002 未満になった場合には、 $\tan \delta$

$n\delta$ が大幅に悪化し、抵抗率 ρ も $1 \times 10^3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 未満となり、また、0.04を越えた場合には、焼成温度が 1250°C であっても緻密な焼結体を得ることができないからである。

【0014】基本成分の組成式中におけるCaの原子数の割合、すなわちxの値を $0 \leq x \leq 0.27$ としたのは、xの値が、 $0 \leq x \leq 0.27$ の場合には、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、0.27を越えた場合には、緻密な焼結体を得るための焼成温度が 1250°C と高くなり、比誘電率 ϵ_s も7000未

満となるからである。

【0015】また、基本成分の組成式中におけるZrの原子数の割合、すなわちyの値を $0.05 \leq y \leq 0.26$ としたのは、yの値が、 $0.05 \leq y \leq 0.26$ の場合には、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、この範囲から外れた場合には、比誘電率 ϵ_s が7000未満となるからである。

【0016】また、基本成分の組成式中におけるRの原子数の割合、すなわちzの値を $0.5 \leq z \leq 0.9$ としたのは、zの値が、 $0.5 \leq z \leq 0.9$ の場合には所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、0.5未満になった場合、もしくは、0.9を越えた場合には、高温CR積が $1000 \text{ F} \cdot \Omega$ を割ってしまい、所望の電気特性を得ることができないからである。

【0017】なお、R成分のLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm及びEuはほぼ同様に働き、これ等から選択された1つを使用しても、または複数を使用しても同様な結果が得られる。またR'成分のSc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm及びLuもほぼ同様に働くので、これ等から選択された1つを使用しても、または複数を使用しても同様な結果が得られる。

【0018】基本成分の組成式中における $\{(Ba_{1-x}Ca_x)O\}$ の割合、すなわちkの値を $1.00 \leq k \leq 1.04$ としたのは、kの値が、 $1.00 \leq k \leq 1.04$ の場合には、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、1.00未満になった場合には、 $\tan \delta$ が2.5%以下になり、抵抗率 ρ が $1 \times 10^4 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 未満と大幅に低くなり、更に高温CR積が大幅に悪化し、1.04を越えた場合には、 1250°C の焼成でも緻密な焼結体を得ることができないからである。

【0019】なお、基本成分の中には、本発明の目的を阻害しない範囲で微量の MnO_2 （好ましくは0.05～0.1重量%）等の鉱化剤を添加し、焼結性を向上させてもよい。また、その他の物質を必要に応じて添加してもよい。また、基本成分を得るための出発原料としては、実施例で示した以外の酸化物を使用してもよいし、水酸化物またはその他の化合物を使用してもよい。

【0020】次に、添加成分の添加量を、100重量部の基本成分に対して0.2～5.0重量部としたのは、添加成分の添加量がこの範囲内にある場合は1190～

1200°C の焼成で所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、0.2重量部未満になると、焼成温度が 1250°C であっても緻密な焼結体を得ることができないし、また、5.0重量部を越えると、比誘電率 ϵ_s が7000未満となるからである。

【0021】添加成分の組成を、 B_2O_3 と SiO_2 とMOとの組成をモル%で示す三角図において、前記した点A～Fをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた範囲内としたのは、添加成分の組成をこの範囲内のものとすれば、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、添加成分の組成をこの範囲外とすれば、 1250°C の焼成で緻密な焼結体を得ることができないからである。なお、MO成分は、 BaO , SrO , CaO , MgO , ZnO のいずれか1つであってもよいし、または適当な比率としてもよい。

【0022】次に、本発明に係る磁器コンデンサの製造方法は、前記の基本成分と添加成分とからなる未焼結の磁器粉末からなる混合物を調製する工程と、前記混合物からなる未焼結磁器シートを形成する工程と、前記未焼結磁器シートを少なくとも2以上の導電性ペースト膜で挟持させた積層物を形成する工程と、前記積層物を非酸化性雰囲気中において熱処理する工程と、前記熱処理を受けた積層物を酸化性雰囲気中において熱処理する工程とを備えたものである。

【0023】ここで、非酸化性雰囲気としては、 H_2 やCOなどの還元性雰囲気のみならず、 N_2 やArなどの中性雰囲気であってもよい。また、非酸化性雰囲気中における熱処理の温度は、非酸化性雰囲気中における焼成温度より低い温度であればよく、 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。

【0024】また、酸化性雰囲気としては、大気雰囲気に限定することなく、例えば、 N_2 に数ppmの O_2 を混合したような低酸素濃度の雰囲気から任意の酸素濃度の雰囲気を使用することができる。どのような温度あるいはどのような酸素濃度の雰囲気にするかは、電極材料（ニッケル等）の酸化と誘電体磁器層の酸化とを考慮して種々変更する必要がある。後述する実施例ではこの熱処理の温度を 600°C としたが、この温度に限定されるものではない。

【0025】また、後述する実施例では非酸化性雰囲気中における熱処理と、酸化性雰囲気中における熱処理を1つの連続した焼成プロファイルのなかで行なっているが、もちろん非酸化性雰囲気中における焼成工程と、酸化性雰囲気中における熱処理工程とを独立した工程に分けて行なうことも可能である。

【0026】また、実施例では外部電極としてZn電極を使用しているが、電極の焼付け条件を選択することによりNi, Ag, Cu等の電極を用いることができるのはもちろんであるし、Ni外部電極を未焼成積層体の端面に塗布して積層体の焼成と外部電極の焼付けを同時に

行なうこともできる。

【0027】なお、本発明は積層磁器コンデンサ以外の一般的な単層の磁器コンデンサにも勿論適用可能である。

【0028】

【実施例】まず、表3①の試料No. 1の場合について説明する。

*基本成分の調製

表1に示す化合物を各々秤量し、これらの化合物をポットミルに、複数個のアルミナボール及び2.5リットルの水とともに入れ、15時間攪拌混合して、混合物を得た。

【0029】

* 【表1】

化合物	重量 (g)	モル部
BaCO ₃	664.81	93.93
CaCO ₃	25.38	7.07
TiO ₂	243.52	85.00
ZrO ₂	66.29	15.00

【0030】ここで、表1の各化合物の重量 (g) は、※ ※基本成分の組成式

$$(1-\alpha) \{(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}\}_k (\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2 + \alpha (\text{R}_{1-z}\text{R}'_z)\text{O}_{3/2}$$

(但し、RはLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm及びEuから選択された1種または2種以上の元素、R'は、Sc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm及びLuから選択された1種または2種以上の元素) ……(1)

における第1項の $\{(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}\}_k (\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$ が $\{(\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07})\text{O}\}_{1.01} (\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_2$ となるように、計算して求めた値である。

【0031】次に、この原料混合物をステンレスポットに入れ、熱風式乾燥器を用い、150℃で4時間乾燥し、この乾燥した混合物を粗粉砕し、この粗粉砕した混合物をトンネル炉を用い、大気中において約1200℃で2時間仮焼し、上記基本成分の組成式(1)における第1項の成分粉末(第1基本成分)を得た。

【0032】そして、表3①の試料No. 1に示すよう★

★に、1-αが0.98モル%、αが0.02モル%となるように、98モル部(984.81g)の第1基本成分の粉末と、2モル部(15.19g、うち、Dy₂O₃が10.88g、CeO₂が4.31g)の第2基本成分(基本成分の組成式(1)における第2項の成分)の粉末とを湿式ポットミルで15Hr攪拌し、150℃で乾燥させ、1000gの基本成分を得た。

【0033】添加成分の調製

また、表2の化合物を各々秤量し、これらの化合物をポリエチレンポットに、複数個のアルミナボール及び300ミリリットルのアルコールとともに加え、10時間攪拌混合して、混合物を得た。

【0034】

【表2】

化合物	重量 (g)	モル部
B ₂ O ₃	1.03	1
SiO ₂	70.57	80
BaCO ₃	11.03	3.8
CaCO ₃	13.99	9.5
MgO	3.38	5.7

【0035】ここで、表2の各化合物の重量 (g) は、B₂O₃が1モル%、SiO₂が80モル%、MOが19モル% {BaO(3.8モル%) + CaO(9.5モル%) + MgO(5.7モル%)} の組成となるように計算して求めた値である。また、MOのうちでBaO、CaO及びMgOの占める割合は、BaOが20モル%、CaOが5

0モル%、MgOが30モル%である。

【0036】次に、前記混合物を大気中において約1000℃の温度で2時間仮焼し、これをアルミナポットに複数個のアルミナボール及び300ミリリットルの水とともに入れ、15時間粉砕し、その後、150℃で4時間乾燥させ、前記組成の添加成分の粉末を得た。

【0037】スラリーの調製

次に、100重量部(1000g)の前記基本成分と、2重量部(20g)の前記添加成分とをボールミルに入れ、更に、これらの基本成分と添加成分との合計重量に対して15重量%の有機バインダーと50重量%の水を入れ、これらを混合及び粉碎して誘電体磁器組成物の原料となるスラリーを得た。ここで、有機バインダーとしては、アクリル酸エステルポリマー、グリセリン及び縮合リン酸塩の水溶液からなるものを使用した。

【0038】未焼結磁器シートの形成

次に、上記スラリーを真空脱泡機に入れて脱泡処理し、この脱泡処理したスラリーをポリエステルフィルム上にリバースコートを用いて所定の厚さで塗布し、この塗布されたスラリーをこのポリエステルフィルムとともに100℃で加熱して乾燥させ、厚さ約25μmの長尺な未焼結磁器シートを得た。そして、この長尺な未焼結磁器シートを裁断して10cm角の未焼結磁器シートを得た。

【0039】導電性ペーストの調製と印刷

また、粒径平均1.5μmのニッケル粉末10gと、エチルセルロース0.9gをブチルカルビトール9.1gに溶解させたものとを攪拌機に入れて10時間攪拌し、内部電極用の導電性ペーストを得た。

【0040】そして、前記未焼結磁器シートの片面にこの導電性ペーストからなるパターン(長さ14mm、幅7mm)を50個、スクリーン印刷法によって形成させ、乾燥させた。

【0041】未焼結磁器シートの積層

次に、この未焼結磁器シートを、導電性ペーストからなるパターンが形成されている側を上にして2枚積層した。この積層の際、隣接する上下の未焼結磁器シート間において、導電性ペーストからなるパターンが長手方向に半分程ずれるようにした。そして、更に上記のようにして積層したものの上下両面に厚さ60μmの未焼結磁器シートを各々4枚ずつ積層して積層物を得た。

【0042】積層物の圧着と裁断

次に、約50℃の温度下において、この積層物に厚さ方向から約40トンの荷重を加えて、この積層物を構成している未焼結磁器シート相互を圧着させた。そして、この積層物を格子状に裁断して、50個の積層体チップを得た。

【0043】積層体チップの焼成

次に、この積層体チップを雰囲気焼成が可能な炉に入れ、この炉内を大気雰囲気にし、100℃/hの速度で600℃まで昇温させ、未焼結磁器シート中の有機バインダーを燃焼除去させた。

【0044】その後、炉内の雰囲気は大気雰囲気から還元雰囲気(H₂(2体積%) + N₂(98体積%))に変え、炉内の温度を600℃から1150℃まで、100℃/hの速度で昇温させ、1150℃の温度を3時間保

持し、その後、100℃/hの速度で降温させ、炉内の雰囲気は大気雰囲気(酸化性雰囲気)に変え、600℃の温度を30分間保持して酸化処理を行い、その後、室温まで冷却して積層焼結体チップを得た。

【0045】外部電極の形成

次に、この積層焼結体チップの対向する側面のうちで、内部電極の端部が露出している側面に一対の外部電極を形成し、図1に示すような、三層の誘電体磁器層12、12、12と二層の内部電極14、14とからなる積層焼結体チップ15の端部に一対の外部電極16、16が形成された積層磁器コンデンサ10が得られた。

【0046】ここで、外部電極16は、前記側面に亜鉛とガラスフリット(glass frit)とビヒクル(vehicle)とからなる導電性ペーストを塗布し、この導電性ペーストを、乾燥後、大気中において550℃の温度で15分間焼き付けて亜鉛電極層18とし、更にこの亜鉛電極層18の上に無電解メッキ法で銅層20を形成し、更にこの銅層20の上に電気メッキ法でPb-Sn半田層22を設けることによって形成した。

【0047】なお、この積層磁器コンデンサ10の誘電体磁器層12の厚さは0.02mm、一対の内部電極14、14の対向面積は5mm×5mm=25mm²である。また、焼結後の誘電体磁器層12の組成は、焼結前の基本成分及び添加成分の混合物の組成と実質的に同じである。

【0048】電気的特性の測定

次に、積層磁器コンデンサ10の電気的特性を測定し、その平均値を求めたところ、表3①の右欄に示すように、比誘電率ε_sが15700、tanδが1.1%、抵抗率ρが3.25×10⁻⁶ MΩ・cm、高温CR積が1720F・Ωであった。

【0049】なお、電気的特性は次の要領で測定した。

(A) 比誘電率ε_sは、温度20℃、周波数1kHz、電圧(実効値)1.0Vの条件で静電容量を測定し、この測定値と、一対の内部電極14、14の対向面積(25mm²)と一対の内部電極14、14間の誘電体磁器層12の厚さ(0.02mm)から計算で求めた。

(B) 誘電体損失tanδ(%)は、上記した比誘電率ε_sの測定の場合と同一の条件で測定した。

(C) 抵抗率ρ(MΩ・cm)は、温度20℃においてDC100Vを1分間印加した後に、一対の外部電極16、16間の抵抗値を測定し、この測定値と寸法とに基づいて計算で求めた。

(D) 高温CR積(F・Ω)は、温度150℃、周波数1kHz、電圧(実効値)1.0Vの条件で、静電容量を測定し、また、DC100Vを1分間印加した後に、一対の外部電極16、16間の抵抗値[MΩ]を測定し、計算で求めた。

【0050】以上、試料No. 1について述べたが、試料No. 2~87についても、基本成分及び添加成分の

組成を表3①～表3⑥の左欄に示すように変え、還元性雰囲気における焼成温度を表3①～表3⑥の右欄に示すように変えた他は、試料No. 1と全く同一の方法で積層磁器コンデンサを作成し、同一の方法で電気的特性を測定した。試料No. 2～87の電気的特性は表3①～表3⑥の右欄に示す通りとなった。

【0051】なお、表3①～表3⑥において、 $1-\alpha$ の欄には基本成分の組成式の第1項における $\{(Ba_{1-x}Ca_x)O\}_k(Ti_{1-y}Zr_y)O_2$ の割合が、 $1-x$ の欄には基本成分の組成式の第1項におけるBaの原子数の割合が、 x の欄には基本成分の組成式の第1項におけるCaの原子数の割合が、 $1-y$ の欄には基本成分の組成式の第1項におけるTiの原子数の割合が、 y の欄には基本成分の組成式の第1項におけるZrの原子数の割合が、 k の欄には基本成分の組成式の第1項における $\{(Ba_{1-x}Ca_x)O\}$ の割合が、 α の欄には基本成分の組成式の第2項における $(R_{1-z}R'_z)O_{3/2}$ の割合が、 $1-z$ の欄には基本成分の組成式の第2項におけるRの原子数の割合が、 z の欄には基本成分の組成式の第2項におけるR'の原子数の割合が示されている。

【0052】また、表3①～表3⑥の添加成分の内容の欄において、添加量重量部の欄には基本成分100重量部に対する添加成分の重量部が示され、組成の欄には BzO_3 、 SiO_2 及びMOの割合がモル%で示され、MOの内容の欄にはBaO、SrO、CaO、MgO及びZnOの割合がモル%で示されている。

【0053】また、試料No. 1～19は添加成分であるガラスの適正範囲を明らかにし、試料No. 20～31は添加成分の添加量の適正範囲を明らかにし、試料No. 32～43はCaの原子数の割合である x の適正範囲を明らかにし、試料No. 44～53はZrの原子数の割合である y の適正範囲を明らかにし、試料No. 54～63はR'の原子数の割合である z の適正範囲を明らかにし、試料No. 64～74は $(R_{1-z}R'_z)O_{3/2}$ の割合である α の適正範囲を明らかにし、試料No. 75～84は $\{(Ba_{1-x}Ca_x)O\}$ の割合である k の適正範囲を明らかにするものである。

【0054】

【表3①】

【0055】

【表3②】

【0056】

【表3③】

【0057】

【表3④】

【0058】

【表3⑤】

【0059】

【表3⑥】

【0060】表3①～表3⑥から明らかなように、本発

明に従う試料によれば、非酸化性雰囲気中における1200℃以下の焼成で、比誘電率 ϵ_s が7000以上、誘電体損失 $\tan \delta$ が2.5%以下、抵抗率 ρ が $1 \times 10^6 M\Omega \cdot cm$ 以上、150℃におけるCR積が1000F・ Ω 以上の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を備えた磁器コンデンサを得ることができるものである。

【0061】これに対し、No. 11～13, 20, 25, 26, 31, 37, 43, 44, 48, 49, 53, 54, 63, 64, 69, 70, 74, 75, 79, 80及び84の試料によれば、所望の電気的特性を有する磁器コンデンサを得ることができない。従って、これらのNo.の試料は本発明の範囲外のものである。

【0062】次に、本発明に係る磁器コンデンサに用いられている誘電体磁器組成物の組成範囲の限定理由について表3①～表3⑥の試料No. 1～84を参照しながら説明する。

【0063】まず、基本成分の組成式中におけるCaの原子数の割合、すなわち x の値について説明する。 x の値が、試料No. 36及び42に示すように、0.27の場合には、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、試料No. 37及び43に示すように、0.30の場合には、緻密な焼結体を得るための焼成温度が1250℃と高くなり、比誘電率 ϵ_s も7000未満となる。従って、 x の値の上限は0.27である。

【0064】また、試料No. 33～36, 39～42に示すように、Caは温度特性を平坦にする作用及び抵抗率 ρ を向上させる作用を有するが、 x の値が、試料No. 32及び38に示すように、零であっても所望の電気的特性の焼結体を得ることができる。従って、 x の値の下限は零である。

【0065】次に、基本成分の組成式中におけるZrの原子数の割合、すなわち y の値について説明する。 y の値が、試料No. 45及び50に示すように、0.05の場合には、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、試料No. 44及び49に示すように、0.03の場合には、比誘電率 ϵ_s が7000未満となる。従って、 y の値の下限は0.05である。

【0066】一方、 y の値が、試料No. 47及び52に示すように、0.26の場合には所望の電気的特性の焼結体を得ることができるが、試料No. 48及び53に示すように、0.29の場合には、比誘電率 ϵ_s が7000未満となる。従って、 y の値の上限は0.26である。

【0067】次に、基本成分の組成式の第2項における $(R_{1-z}R'_z)$ の割合、すなわち α の値について説明する。 α の値が、試料No. 65及び71に示すように、0.002の場合には所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、試料No. 64及び70に示すように、0.001の場合には、誘電体損失 $\tan \delta$ が大幅に悪化し、抵抗率 ρ が $1 \times 10^3 M\Omega \cdot cm$ 未

満となり、更に高温CR積が大幅に悪化する。従って、 α の値の下限は0.002である。

【0068】一方、 α の値が、試料No. 68及び73に示すように、0.04の場合には所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、試料No. 69及び74に示すように、0.06の場合には、焼成温度が1250℃であっても緻密な焼結体を得ることができない。従って、 α の値の上限は0.04である。

【0069】次に、基本成分の組成式の第2項におけるR'の原子数の割合、すなわちzの値について説明する。zの値が試料No. 55に示すように0.5の場合には、所望の電気特性を有する焼結体を得ることができるが、試料No. 54に示すように0.40の場合には高温CR積が1000F・ Ω 未満となる。従って、zの下限は0.5である。

【0070】一方、zの値が、試料No. 62に示すように、0.9の場合には、所望の電気特性を有する焼結体を得ることができるが、試料No. 63に示すように、0.95の場合には高温CR積が1000F・ Ω 未満となる。従って、zの値の上限は0.9である。

【0071】なお、R成分のLa, Ce, Pr, Nd, Pm及びEuはほぼ同様に働き、これ等から選択された1つを使用しても、または複数を使用しても同様な結果が得られる。また、R'成分のSc, Y, Dy, Ho, Er及びYbはほぼ同様に働き、これ等から選択された1つを使用しても、または複数を使用しても同様な結果が得られる。

【0072】次に、基本成分の組成式中における{(Ba_{1-x}Ca_x)O}の割合、すなわちkの値について説明する。kの値が、試料No. 76及び81に示すように、1.00の場合には、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、試料No. 75及び80に示すように、0.99の場合には、tan δ が2.5%以上になり、抵抗率 ρ が 1×10^4 M Ω ・cm未満と大幅に低くなり、更に高温CR積が大幅に悪化する。従って、kの値の下限は1.00である。

【0073】一方、kの値が、試料No. 78及び83に示すように、1.04の場合には所望の電気的特性の焼結体を得ることができるが、試料No. 79及び84に示すように、1.05の場合には、1250℃の焼成でも緻密な焼結体を得ることができない。従って、kの値の上限は1.04である。

【0074】次に、添加成分の添加量について説明する。添加成分の添加量が、試料No. 21及び27に示すように、100重量部の基本成分に対して0.2重量部の場合には、1190～1200℃の焼成で所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、添加成分の添加量が零の場合には、試料No. 20及び26に示すように、1250℃の焼成でも緻密な焼結体を得ることができない。従って、添加成分の下限値は、100

重量部の基本成分に対して0.2重量部である。

【0075】一方、添加成分の添加量が、試料No. 24及び30に示すように、100重量部の基本成分に対して5重量部の場合には、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができるが、添加成分の添加量が、試料No. 25及び31に示すように、100重量部の基本成分に対して7重量部の場合には、1250℃の焼成で緻密な焼結体を得ることができないか、比誘電率 ϵ_s が7000未満となる。従って、添加成分の添加量の上限値は、100重量部の基本成分に対して5重量部である。

【0076】次に添加成分の好ましい組成範囲について説明する。添加成分の好ましい組成範囲は、図2のB₂O₃-SiO₂-MOの組成比を示す三角図に基づいて決定することができる。

【0077】三角図の第1の点Aは、試料No. 1のB₂O₃が1モル%、SiO₂が80モル%、MOが19モル%の組成を示し、第2の点Bは、試料No. 2のB₂O₃が1モル%、SiO₂が39モル%、MOが60モル%の組成を示し、第3の点Cは、試料No. 3のB₂O₃が30モル%、SiO₂が0モル%、MOが70モル%の組成を示し、第4の点Dは、試料No. 4のB₂O₃が90モル%、SiO₂が0モル%、MOが10モル%の組成を示し、第5の点Eは、試料No. 5のB₂O₃が90モル%、SiO₂が10モル%、MOが0モル%の組成を示し、第6の点Fは、試料No. 6のB₂O₃が20モル%、SiO₂が80モル%、MOが0モル%の組成を示す。

【0078】本発明の組成範囲に属する試料の添加成分は、図2に示す三角図の第1～6の点A～Fをこの順に結ぶ6本の直線で囲まれた範囲内となっている。添加成分の組成をこの範囲内のものとすれば、所望の電気的特性を有する焼結体を得ることができる。一方、試料No. 11～13のように、添加成分の組成を本発明で特定した範囲外とすれば、1250℃の焼成で緻密な焼結体を得ることができない。

【0079】なお、MO成分は、例えば試料No. 14～18に示すように、BaO, SrO, CaO, MgO, ZnOのいずれか1つであってもよいし、または他の試料に示すように適当な比率としてもよい。

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、磁器コンデンサの誘電体層を構成している誘電体磁器組成物の組成を前述したように構成したので、比誘電率 ϵ_s を7000～21000と飛躍的に向上させることができ、従って、磁器コンデンサの小型大容量化を図ることができるという効果がある。

【0081】また、本発明によれば、磁器コンデンサの誘電体層を構成している誘電体磁器組成物の組成を前述したように構成したので、高温におけるCR積を高める

ことができ、従って、磁器コンデンサの高温での信頼性を高めることができるという効果がある。

【0082】更に、本発明によれば、磁器コンデンサの誘電体層を構成している誘電体磁器組成物を非酸化性雰囲気中で焼結させるので、内部電極をニッケル等の安価な卑金属の導電性ペーストで形成することができ、従って、磁器コンデンサの小型大容量化とあいまって、磁器コンデンサの低コスト化を図ることができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る積層磁器コンデンサの断面図である。

【図2】本発明に係る磁器コンデンサの誘電体層を構成する誘電体磁器組成物の添加成分の組成範囲を示す三角図である。

【符号の説明】

- 12 誘電体磁器層
- 14 内部電極
- 15 積層焼結体チップ
- 16 外部電極
- 18 亜鉛電極層
- 10 20 銅層
- 22 Pb-Sn 半田層

【表3〇1】

試料 No	基本成分の内容								添加成分の内容								諸特性						
	Ba 1-x	Ca x	Ti 1-y	Zr y	k	α	R 1-z	R' z	重添加 量(%)	組成 (モル%)			MOの内容 (モル%)					焼成 温度 (°C)	ϵ_s	tan δ	抵抗率 ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	高温 C R 積	
										B ₂ O ₃	SiO ₂	W	BaO	SrO	CaO	MgO	ZnO						
1	0.98	0.93	0.85	0.15	1.01	0.02	Ce 0.3	Dy 0.7	2.0	1	80	19	20	0	50	30	0	1160	15700	1.1	3.25×10^{-6}		1720
2	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1	39	60	20	0	50	30	0	1160	15500	1.2	3.92×10^{-6}		1910
3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	30	0	70	20	0	50	30	0	1140	15500	1.2	3.54×10^{-6}		1820
4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	90	0	10	20	0	50	30	0	1140	16000	1.4	3.72×10^{-6}		2010
5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	90	10	0	0	0	0	0	0	1140	15500	1.3	3.51×10^{-6}		2030
6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	20	80	0	0	0	0	0	0	1140	15300	1.4	3.61×10^{-6}		2000
7	"	"	"	"	"	"	"	"	"	15	30	55	20	0	50	30	0	1140	15000	1.1	3.29×10^{-6}		1660
8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	45	15	40	20	0	50	30	0	1140	15700	1.1	3.48×10^{-6}		1800
9	"	"	"	"	"	"	"	"	"	20	50	30	20	0	50	30	0	1140	15900	1.0	3.11×10^{-6}		1760
10	"	"	"	"	"	"	"	"	"	50	30	20	20	0	50	30	0	1140	15800	1.1	4.00×10^{-6}		1980
11	"	"	"	"	"	"	"	"	"	10	20	70	20	0	50	30	0	1250	緻密な焼結体得られず				
12	"	"	"	"	"	"	"	"	"	95	5	0	0	0	0	0	0	1250	"				
13	"	"	"	"	"	"	"	"	"	10	85	5	20	0	50	30	0	1250	"				
14	"	"	"	"	"	"	"	"	"	20	50	30	100	0	0	0	0	1140	15800	1.3	3.98×10^{-6}		1980
15	"	"	"	"	"	"	"	"	"	20	50	30	0	100	0	0	0	1140	15700	1.3	3.21×10^{-6}		1710

※印は付された試料は比較例。

【表302】

試料 No	基本成分の内容										添加成分の内容										諸特性					
	1-α	Ba 1-x	Ca x	Ti 1-y	Zr y	k	α	R 1-z	R' z	重添加 量	組成 (モル%)			MOの内容 (モル%)					焼成 温度 (℃)	εs	tan δ	抵抗率 ρ [Ω・cm]	高温 C R 値			
											B2O3	SiO2	AlO	BaO	SrO	CaO	MgO	ZnO								
16	0.98	0.93	0.07	0.85	0.15	1.01	0.02	Ce 0.3	Dy 0.7	2.0	20	50	30	0	0	100	0	0	1140	15500	1.1	3.58×10 ⁴	2080			
17	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	20	50	30	0	0	100	0	0	1140	15400	1.0	3.50×10 ⁴	1820			
18	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	20	50	30	0	0	0	100	0	1140	16100	1.3	3.52×10 ⁴	2150			
19	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	20	50	30	20	20	20	20	20	1140	15900	1.1	3.90×10 ⁴	2160			
20	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1250	緻密な焼結体得られず						
21	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.2	15	75	10	0	50	0	50	0	1190	21000	2.3	2.90×10 ⁴	2110			
22	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.0	15	75	10	0	50	0	50	0	1180	18900	1.7	3.40×10 ⁴	2090			
23	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3.0	15	75	10	0	50	0	50	0	1140	14800	1.3	3.92×10 ⁴	2010			
24	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5.0	15	75	10	0	50	0	50	0	1080	10100	0.9	5.85×10 ⁴	1820			
25	"	"	"	"	"	"	"	"	"	7.0	15	75	10	0	50	0	50	0	1070	5900	0.7	8.11×10 ⁴	1210			
26	0.99	0.80	0.20	0.82	0.18	1.03	0.01	Ce 0.2	Dy 0.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1250	緻密な焼結体得られず						
27	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.2	45	15	40	20	20	20	20	20	1200	12010	1.0	3.98×10 ⁴	1580			
28	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.0	45	15	40	20	20	20	20	20	1170	10900	0.9	4.20×10 ⁴	1420			
29	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3.0	45	15	40	20	20	20	20	20	1140	9980	0.6	5.48×10 ⁴	1370			
30	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5.0	45	15	40	20	20	20	20	20	1090	8000	0.6	6.00×10 ⁴	1300			

※印が付された試料は比較例。

【表303】

試料 No	基本成分の内容										添加成分の内容										諸特性				
	Ba 1-x	Ca x	Ti 1-y	Zr y	k	α	R 1-z	R'	重 量 比	組成 (モル%)					MOの内容 (モル%)					焼成 温度 (℃)	ϵ_s	$\tan \delta$	抵抗率 ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	高温 C R 係	
										BaO	SiO ₂	MO	RaO	SrO	CaO	MgO	ZnO								
※ 31	0.99	0.80	0.20	0.82	0.18	1.03	0.01	Ce 0.2	Dy 0.8	7.0	45	15	40	20	20	20	20	20	1070	6100	0.6	8.00×10^6	1220		
32	0.97	1.00	0	0.87	0.13	1.02	0.03	Eu 0.4	Sc 0.6	2.0	60	0	40	0	100	0	0	0	1150	17500	1.7	3.91×10^6	2330		
33	〃	0.98	0.02	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1150	17000	1.3	4.01×10^6	2350		
34	〃	0.90	0.10	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1150	13900	1.3	4.21×10^6	2360		
35	〃	0.80	0.20	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1180	12200	1.0	4.71×10^6	2200		
36	〃	0.73	0.27	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1200	8410	0.6	6.27×10^6	1810		
※ 37	〃	0.70	0.30	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1250	6390	0.5	7.30×10^6	1400		
38	0.99	1.00	0	0.80	0.20	1.00	0.01	Sm 0.2	Y 0.8	3.0	50	45	5	0	100	0	0	0	1140	14600	1.2	4.00×10^6	1920		
39	〃	0.98	0.02	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1140	14350	1.1	3.92×10^6	1930		
40	〃	0.90	0.10	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1140	12900	0.9	4.52×10^6	2090		
41	〃	0.80	0.20	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1180	9800	0.7	4.99×10^6	1910		
42	〃	0.73	0.27	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1200	8030	0.6	6.90×10^6	1660		
※ 43	〃	0.70	0.30	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1250	5550	0.5	8.27×10^6	1280		
※ 44	0.98	0.95	0.05	0.97	0.03	1.01	0.02	Nd 0.3	Tm 0.7	1.0	50	45	5	20	20	20	20	20	1180	6660	2.0	7.00×10^6	1260		
45	〃	〃	〃	0.95	0.05	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1180	11010	1.7	4.98×10^6	1780		

※印が付された試料は比較例。

【表 304】

試料 No	基本成分の内容										添加成分の内容										諸特性				
	1-a	Ba 1-x	Ca x	Ti 1-y	Zr y	k	α	R 1-z	R' z	重量 部数	組成 (モル%)				MOの内容 (モル%)				焼成 温度 (°C)	ϵ_s	$\tan \delta$	抵抗率 ρ [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]	高温 C R 値		
											BaO	SiO ₂	MO	BaO	SrO	CaO	MgO	ZnO							
46	0.98	0.95	0.05	0.85	0.15	1.01	0.02	Nd 0.3	Tm 0.7	1.0	5	55	40	20	20	20	20	20	20	1180	21000	1.6	3.11×10^5	2250	
47	"	"	"	0.74	0.26	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1180	14000	0.9	3.71×10^5	2110	
48	"	"	"	0.71	0.29	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1180	5900	0.4	7.58×10^5	1810	
49	0.96	0.87	0.13	0.97	0.03	1.03	0.04	La 0.15	Yb 0.85	3.0	20	50	30	0	0	100	0	100	0	1160	5560	1.4	8.11×10^5	1430	
50	"	"	"	0.95	0.05	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1160	8310	2.2	6.23×10^5	1520	
51	"	"	"	0.85	0.15	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1160	12580	1.6	3.78×10^5	1620	
52	"	"	"	0.74	0.26	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1160	8780	0.6	6.28×10^5	1480	
53	"	"	"	0.71	0.29	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1160	5810	0.4	8.51×10^5	1340	
54	0.99	0.93	0.07	0.88	0.12	1.02	0.01	Nd 0.6	Dy 0.4	0.5	45	15	40	20	20	20	20	20	1170	15800	1.0	3.40×10^5	810		
55	"	"	"	"	"	"	"	Nd 0.5	Dy 0.5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1170	15500	1.0	3.21×10^5	1520	
56	"	"	"	"	"	"	"	Nd 0.2	Dy 0.8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1170	15150	1.1	3.09×10^5	1500	
57	"	"	"	"	"	"	"	Nd 0.2	Gd 0.8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1170	15300	1.2	2.88×10^5	1490	
58	"	"	"	"	"	"	"	Sm 0.2	Gd 0.8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1170	15050	1.0	3.40×10^5	1550	
59	"	"	"	"	"	"	"	Sm 0.2	Gd 0.6 Dy 0.2	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1170	14900	0.9	3.61×10^5	1610	
60	"	"	"	"	"	"	"	Nd 0.1 Sm 0.1	Gd 0.8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1170	15200	1.1	3.21×10^5	1540	

※印が付された試料は比較例。

【表305】

試料	基本成分の内容										添加成分の内容										諸特性				
	I-a	Ba 1-x	Ca x	Ti 1-y	Zr y	k	α	R 1-z	R' z	重添加 量	組成 (モル%)				MOの内容 (モル%)				焼成 温度 (℃)	ϵ_s	$\tan \delta$	抵抗率 ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	高温 C R 積		
											BaO ₃	SiO ₂	AlO ₃	PbO	SrO	CaO	MgO	ZnO							
61	0.99	0.93	0.07	0.88	0.12	1.02	0.01	Nd 0.1 Sm 0.1	Cd 0.4 Dy 0.4	0.5	45	15	40		20	20	20	20	1170	15100	1.0	3.51×10^6	1600		
62	"	"	"	"	"	"	"	Nd 0.1	Cd 0.9	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1170	14910	0.9	3.31×10^6	1310		
63	"	"	"	"	"	"	"	Nd 0.05	Cd 0.05	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1170	14700	0.8	2.90×10^6	790		
64	0.999	0.85	0.15	0.93	0.07	1.01	0.001	Ce 0.3	Ho 0.7	2.0	50	30	20	0	0	100	0	0	1140	7510	11.4	3.49×10^6	∞		
65	0.998	"	"	"	"	"	"	0.002	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1140	7820	1.2	7.00×10^6	1920		
66	0.995	"	"	"	"	"	"	0.005	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1140	8010	1.0	5.98×10^6	1930		
67	0.98	"	"	"	"	"	"	0.02	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1140	12900	1.5	3.58×10^6	1820		
68	0.96	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1180	10500	1.8	2.99×10^6	1450		
69	0.94	"	"	"	"	"	"	0.06	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1250	線密度焼結体得られず					
70	0.999	0.96	0.04	0.87	0.13	1.02	0.001	Nd 0.15	Er 0.55	4.0	15	30	55	20	20	20	20	20	1150	9860	13.2	2.99×10^2	∞		
71	0.998	"	"	"	"	"	"	0.002	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1150	11900	1.3	3.98×10^6	1680		
72	0.98	"	"	"	"	"	"	0.02	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1150	12150	1.3	4.36×10^6	2050		
73	0.96	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1180	10500	1.5	4.01×10^6	2240		
74	0.94	"	"	"	"	"	"	0.06	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1250	線密度焼結体得られず					
75	0.99	0.95	0.05	0.82	0.18	0.99	0.01	Pr 0.1	Er 0.9	1.0	20	50	30	100	0	0	0	0	1160	19550	6.4	4.53×10^3	∞		

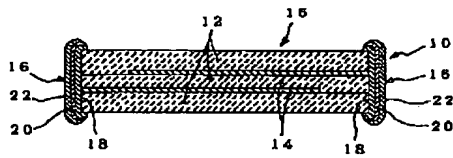
※印が付けられた試料は比較例。

【表306】

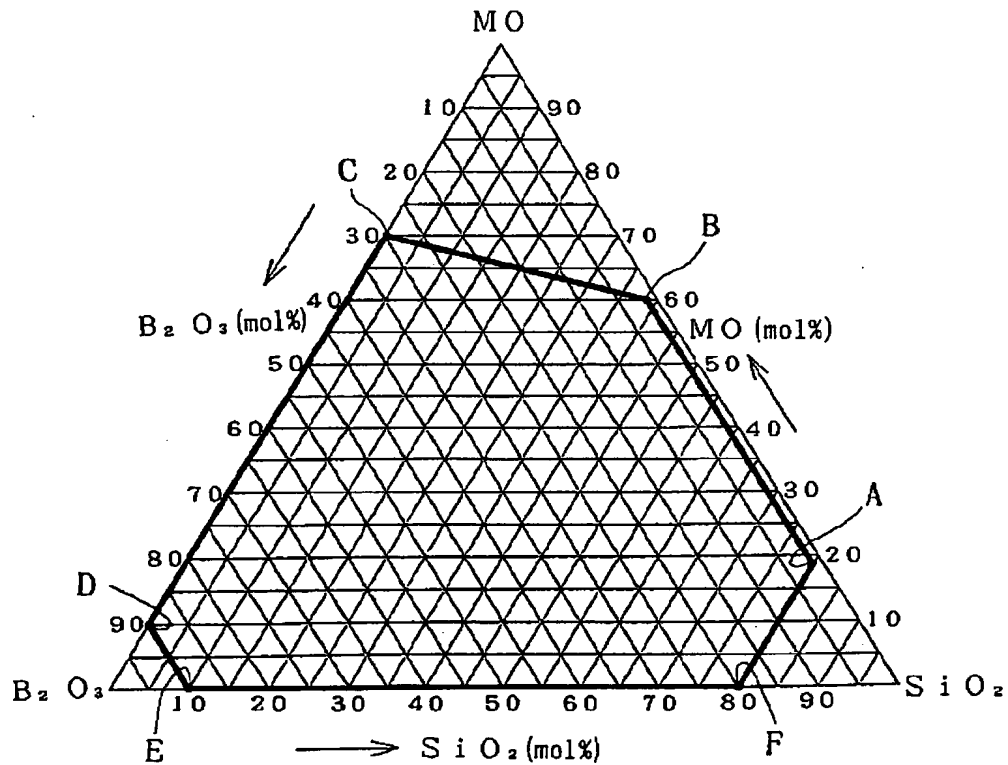
試料 No	基本成分の内容										添加成分の内容							諸特性						
	1-a	Ba	Ca	Ti	Zr	k	α	R	R'	焼結 量	組成 (モル%)			MOの内容 (モル%)					焼成 温度 (°C)	ϵ_s	$\tan \delta$	抵抗率 ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	高温 C R 積	
		1-x	x	1-y	y						B ₂ O ₃	SiO ₂	MO	BaO	SiO	CaO	MoO	ZnO						
76	0.99	0.95	0.05	0.82	0.18	1.00	0.01	Pr 0.1	Er 0.9	1.0	20	50	30	100	0	0	0	0	1160	18340	1.6	2.90×10^6	1810	
77	"	"	"	"	"	1.02	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1160	18100	1.5	3.35×10^6	1800	
78	"	"	"	"	"	1.04	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1180	16350	1.4	3.94×10^6	1720	
79	"	"	"	"	"	1.05	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1250	緻密な焼結体得られず				
80	0.995	0.90	0.10	0.80	0.20	0.99	0.005	Pr 0.2	Tb 0.8	0.5	20	50	30	100	0	0	0	0	1170	19040	12.5	2.00×10^6	≈ 0	
81	"	"	"	"	"	1.00	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1170	18500	1.8	2.69×10^6	1790	
82	"	"	"	"	"	1.02	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1170	18200	1.8	3.45×10^6	1780	
83	"	"	"	"	"	1.04	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1170	17780	1.5	3.87×10^6	1720	
84	"	"	"	"	"	1.05	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1250	緻密な焼結体得られず				

※印が付きされた試料は比較例。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

H 0 1 G 4/12

識別記号

3 6 4

庁内整理番号

7135-5E

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 岸 弘志

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘

電株式会社内